

A 114

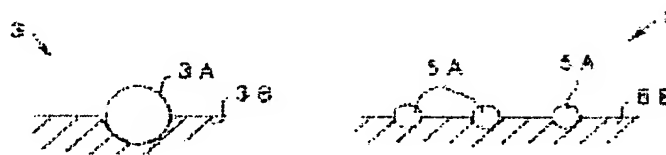
CATALYZER**Publication number:** JP2003311128 (A)**Publication date:** 2003-11-05**Inventor(s):** TAKESHIMA SHINICHI**Applicant(s):** TOYOTA MOTOR CORP**Classification:**

- **International:** F01N3/28; B01D53/86; B01D53/94; B01J23/63; F01N3/28; B01D53/86; B01D53/94; B01J23/54; (IPC1-7): B01D53/94; B01D53/86; B01J23/63; F01N3/28

- **European:**

Application number: JP20020124284 20020425**Priority number(s):** JP20020124284 20020425**Abstract of JP 2003311128 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the durability of a catalyzer applied to a high temperature gas. ; **SOLUTION:** The catalyzer is constituted by arranging a catalyst prepared by supporting catalytically active particles on a carrier in a flow route of a high temperature gas. This catalyst device is equipped with a first catalyst 3 arranged on the upstream side in the flow direction of the high temperature gas and a second catalyst 5 arranged on the downstream side. At the initial time of use, the particle size of catalytically active particles 5A in the second catalyst 5 is smaller than the particle size of catalytically active particles 3A in the first catalyst 3. ; **COPYRIGHT:** (C)2004,JPO



3 A, 5 A : 触媒活性粒子 3 B, 5 B : 担体

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-311128
(P2003-311128A)

(43) 公開日 平成15年11月5日 (2003.11.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 D 53/94		F 0 1 N 3/28	3 0 1 C 3 G 0 9 1
53/86	Z A B		3 0 1 P 4 D 0 4 8
B 0 1 J 23/63		B 0 1 D 53/36	1 0 4 Z 4 G 0 6 9
F 0 1 N 3/28	3 0 1		Z A B
		B 0 1 J 23/56	3 0 1 A
		審査請求 未請求 請求項の数 4	○ L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-124284 (P2002-124284)

(22) 出願日 平成14年4月25日 (2002.4.25)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 竹島 伸一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100083998

弁理士 渡辺 丈夫

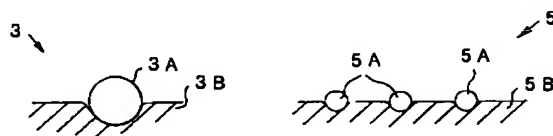
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒装置

(57) 【要約】

【課題】 高温ガスを対象とした触媒装置の耐久性を向上させる。

【解決手段】 触媒活性粒子を担体に担持させた触媒が、高温ガスの流通経路内に配置された触媒装置であって、前記高温ガスの流動方向で上流側に配置される第1の触媒3と、下流側に配置される第2の触媒5とを備え、使用初期時に、前記第1の触媒3における触媒活性粒子3Aの粒径に対して、前記第2の触媒5における触媒活性粒子5Aの粒径より小さいことを特徴とする触媒装置。



3A, 5A : 触媒活性粒子 3B, 5B : 担体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒活性粒子を担体に担持させた触媒が、高温ガスの流通経路内に配置された触媒装置において、前記高温ガスの流動方向で上流側に配置される第1の触媒と、下流側に配置される第2の触媒とを備え、使用初期時に、前記第1の触媒における触媒活性粒子の粒径に対して、前記第2の触媒における触媒活性粒子の粒径が小さいことを特徴とする触媒装置。

【請求項2】 前記各触媒が、その触媒活性粒子を、その一部が担体に埋め込まれた状態となるように担体に担持させた構成とされていることを特徴とする請求項1に記載の触媒装置。

【請求項3】 前記各触媒が、前記触媒活性粒子を析出・凝集させた後、その周囲で前記担体を生成させて作られた触媒であることを特徴とする請求項1または2に記載の触媒装置。

【請求項4】 前記高温ガスが、前記第1の触媒を通過した後、第2の触媒に到る間に温度が低下するように構成されていることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の触媒装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、高温ガスに含まれる所定の物質の反応を生じさせ、あるいはその反応を促進するための触媒装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】この種の触媒装置の一例として、自動車の排ガスを浄化する触媒装置が知られている。その一般的な構造は、アルミナなどの耐熱性のある物質によって担体を形成し、その担体に白金やパラジウムあるいはロジウムなどの貴金属を担持させた構造であり、アルミナなどからなる多孔質焼結体である担体に、貴金属粒子を含むスラリーを含浸させて貴金属粒子を担体上に分散させて付着させ、これを焼成することにより、担体上に触媒活性粒子である貴金属粒子を担持させて製造されている。

【0003】また、従来、マイクロエマルジョン法による触媒も知られている。これは、例えば特開平10-216517号公報に記載されている方法であり、貴金属を含む沈殿をミセル内で生じさせ、ついでその沈殿の周りで担体を生成させ、その後に乾燥、焼成をおこなって、触媒活性粒子である貴金属粒子を担体に担持させる方法である。このようなマイクロエマルジョン法では、貴金属粒子を包み込むように担体が生成されるので、貴金属粒子を担体に一部埋め込んで担持させた構造となり、貴金属粒子の移動を阻止する機能に優れ、また貴金属粒子の粒径の調整が容易である。

【0004】上記の貴金属粒子が触媒作用をおこなうから、従来一般には、その比表面積を大きくするために、

貴金属粒子の粒径を可及的に小さくしている。そして、例えば内燃機関の排ガスを浄化するための触媒装置にあっては、内燃機関の排気系統にその触媒を配置し、燃焼排ガスがその触媒装置を通過する間に、燃焼排ガスに含まれる炭化水素および一酸化炭素の酸化や窒素酸化物の還元などの反応を生じさせるようにしている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述のように貴金属粒子は、その比表面積を可及的に大きくするために、一例として数nm（ナノメータ）程度の微粒子として担体に担持させている。これに対して使用時の雰囲気温度あるいは触媒の活性温度が数百℃の高温である。そのため、上述したいわゆる含浸法による触媒にあっては、貴金属粒子が担体の表面に乗っている状態であって、その移動を拘束する作用が弱いので、使用している間に、貴金属粒子同士のシンタリングが進行し、その粒径が増大するなどのことによって触媒としての機能が低下する問題があった。

【0006】また、上述したいわゆるマイクロエマルジョン法による触媒では、貴金属粒子が担体に一部を埋め込んで担持された状態となっているので、貴金属粒子の移動を拘束する作用が生じ、貴金属粒子のシンタリングを抑制して耐久性が向上する。しかしながら、粒径を小さくするほど、また温度が高いほど粒子は移動しやすくシンタリングしやすいため、マイクロエマルジョン法による触媒であっても、粒子が小さすぎる場合には、ある程度温度が高いと、貴金属粒子のシンタリングが進行し、排ガスの浄化能力が次第に低下する。結局、従来では、高温条件下で使用される触媒の耐久性を改善する余地が多分にあった。

【0007】この発明は、上記の技術的課題に着目してなされたものであって、高温耐久性に優れた触媒装置を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段およびその作用】上記の目的を達成するために、請求項1の発明は、触媒活性粒子を担体に担持させた触媒が、高温ガスの流通経路内に配置された触媒装置であって、前記高温ガスの流動方向で上流側に配置される第1の触媒と、下流側に配置される第2の触媒とを備え、使用初期時に、前記第1の触媒における触媒活性粒子の粒径に対して、前記第2の触媒における触媒活性粒子の粒径が小さいことを特徴とする触媒装置である。

【0009】したがって請求項1の発明では、粒径が相対的に大きい触媒活性粒子を有する第1の触媒が、温度が相対的に高い状態の高温ガスに曝され、これに対して、使用初期時では第1の触媒における触媒活性粒子の粒径より小さい粒径の触媒活性粒子を有する第2の触媒が、相対的に温度の低くなった下流側の高温ガスに曝される。その高温ガスに含まれる所定の物質は、各触媒活

性粒子に接触することにより反応が促進される。そして、上流側の第1の触媒では、曝される温度が相対的に高くても、その触媒活性粒子の粒径が大きいことにより、触媒活性粒子同士のシタリングが生じにくく、また下流側の第2の触媒では、曝される温度が相対的に低いことにより、触媒活性粒子同士のシタリングが生じにくく、またその触媒性能が良好に状態に維持される。そのため、触媒装置の全体としての触媒活性粒子の粒径の増大が抑制されて耐久性が向上される。なお、粒径は、全ての触媒活性粒子について粒径であってもよく、あるいは平均粒径であってもよい。

【0010】また、請求項2の発明は、請求項1の発明において、前記各触媒が、その触媒活性粒子を、その一部が担体に埋め込まれた状態となるように担体に担持させた構成とされていることを特徴とする触媒装置である。

【0011】したがって請求項2の発明では、第1および第2の各触媒における触媒活性粒子が、担体の一部を埋め込まれて保持された状態となっており、上流側の第1の触媒では、その触媒活性粒子の粒径が相対的に大きいことにより、その移動を阻止するいわゆる立体障害による拘束力が大きく、高温ガスの温度が高いとしても触媒活性粒子のシタリングが抑制され、その耐久性が良好になる。また、下流側の第2の触媒における触媒活性粒子が相対的に小径であって担体による拘束力が相対的に小さいとしても、高温ガスの温度が相対的に低くなっていることにより、触媒活性粒子のシタリングが抑制され、その耐久性が良好になる。

【0012】さらに、請求項3の発明は、請求項1あるいは2の発明において、前記各触媒が、前記触媒活性粒子を析出・凝集させた後、その周囲で前記担体を生成させて作られた触媒であることを特徴とする触媒装置である。

【0013】したがって請求項3の発明では、前述したいわゆるマイクロエマルジョン法によって製造した触媒を使用することができ、上流側の第1の触媒における触媒活性粒子は析出・凝集を進行させて粒径を増大させたものとし、下流側の第2の触媒における触媒活性粒子は析出・凝集の時間を短くして粒径を相対的に小さくしたものとし、これを担体の生成によって担体中に一部を埋め込んだ状態で担体に担持させた構成とされている。その結果、上流側の第1の触媒における触媒活性粒子に対するいわゆる立体障害が相対的に強く作用するので、そのシタリングが抑制され、耐久性が良好になる。また、下流側の第2の触媒における触媒活性粒子に対する立体障害が相対的に弱くなるが、温度が相対的に低いことにより、そのシタリングが抑制されて耐久性が良好になり、触媒装置の全体としての耐久性が良好になる。

【0014】そして、請求項4の発明は、請求項1ないし3のいずれかの発明において、前記高温ガスが、前記

第1の触媒を通過した後、第2の触媒に到る間に温度が低下するように構成されていることを特徴とする触媒装置である。

【0015】したがって請求項4の発明では、触媒活性粒子の粒径が相対的に小さい第2の触媒の温度上昇が抑制されてそのシタリングが抑制され、しかも粒径が小さいことにより触媒性能が高く、その結果、触媒装置の全体としての触媒性能および耐久性が良好になる。

【0016】

【発明の実施の形態】つぎにこの発明を更に具体的に説明する。この発明に係る触媒装置は、内燃機関から排出される高温の排ガスを対象とする排ガス浄化触媒装置として使用することができる。図1にその一例を模式的に示してある。エンジン1のエキゾーストマニホールド2に続けて第1の触媒コンバータ3が接続されている。またその第1の触媒コンバータ3の下流側に、排気管4を介して第2の触媒コンバータ5が接続されている。

【0017】これらいずれの触媒コンバータ3、5も多孔質の耐熱性担体に触媒活性粒子を担持させたものである。その担体としては、各種のアルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニア、セリア、マグネシア、酸化錫、酸化アンチモンなどを一種以上含有する金属酸化物などを採用することができる。また、触媒活性粒子は、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、オスmium(Os)、金(Au)、銀(Ag)などを一種以上含有する金属あるいは金属酸化物粒子を採用することができる。

【0018】また、これらの金属酸化物粒子に加えて、酸素吸蔵能を有する粒子を担体上に担持させることができる。その酸素吸蔵能を有する粒子として、セリアや酸化ニッケル、セリアジルコニア固溶体(CZS)などを採用することができる。

【0019】上記の第1の触媒コンバータ3における触媒活性粒子の粒径が、第2の触媒コンバータ5における触媒活性粒子の粒径より大きい粒径に調整されている。ここで、触媒活性粒子の粒径は、使用開始時の粒径(いわゆる初期粒径)であり、また各触媒コンバータ3、5毎の各触媒活性粒子の粒径もしくはその平均粒径である。

【0020】さらに、各触媒コンバータ3、5における各触媒活性粒子3A、5Aは、図2に模式的に示すように、その一部を担体3B、5Bに埋め込んだ状態で担体3B、5Bに担持されている。

【0021】このような構造の触媒は、例えば前掲の特開平10-216517号公報に記載されているいわゆるマイクロエマルジョン法によって作ることができる。一例としてPt微粒子を触媒活性粒子として合成する場合、内部水相型の水-非イオン系界面活性剤-油系のマイクロエマルジョンを使用する。その界面活性剤はポリオキシエチレン(5)-p-ノニフェニルエーテル(通称:N

P-5)を用い、シクロヘキサンで溶解する。Ptは塩化白金酸水溶液としてマイクロエマルジョン中で所定時間、塩化アンモニウムと反応させ、Pt化合物微粒子分散溶液とする。すなわちPt塩化アンモニウムの沈殿を生じさせる。こうして先ず、触媒活性粒子を析出・凝集させる。

【0022】つぎに、Pt化合物微粒子分散溶液を、アルミニウムトリイソプロポキシド/シクロヘキサン溶液に滴下し、加水分解して γ - Al_2O_3 担体を形成させ、Pt化合物粒子を固定化する。すなわち触媒活性粒子の周囲で担体を生成させる。その後、洗浄、遠心分離、乾燥をおこなった後、空気流中で所定温度に加熱して焼成し、触媒とする。

【0023】その結果、触媒活性粒子であるPt微粒子が、担体の一部を埋め込んだ状態に担持される。また、各触媒活性粒子の粒径は、上記の触媒活性微粒子の沈殿を生じさせる反応時間を調整することにより、大小に調整することができ、反応時間が長いほど、粒径が大きくなる。

【0024】図に示す例では、上流側の第1の触媒コンバータ3における触媒活性粒子の粒径は、一例として10~30nm(ナノメートル)とされ、下流側の第2の触媒コンバータ5における触媒活性粒子の粒径は、1~10nmとされている。

【0025】上記の触媒装置では、エンジン1から生じた高温の排ガスが、エキゾーストマニホールド2から第1の触媒コンバータ3に導かれ、ここで、炭化水素や一酸化炭素などの酸化反応や NO_x の還元反応などが、Pt微粒子などの触媒活性粒子によって促進させられる。したがって触媒活性粒子が排ガスの有する熱や反応熱によって高温に熱せられるが、この第1の触媒コンバータ3における触媒活性粒子の粒径が相対的に大きくなっているため、担体3Bによる立体障害でその移動が強く規制された状態にあり、その結果、触媒活性粒子同士のシタリングが防止もしくは抑制される。そのため、粒径の増大や表面状態の変化が特には生じないので、触媒活性が初期の状態から大きく低下することが回避される。すなわち、触媒活性が長期に亘って良好な状態に維持され、その耐久性が良好になる。

【0026】こうして第1の触媒コンバータ3で炭化水素などの浄化処理がおこなわれた排ガスは、排気管4を介して第2の触媒コンバータ5に導かれ、その触媒活性粒子の作用により、第1の触媒コンバータ3におけるのと同様の酸化/還元反応が生じる。その場合、図1に示す排気系統は、高温の排ガスが第1の触媒コンバータ3から第2の触媒コンバータ5に流れる間に放熱によって温度が低下する構造であるから、第2の触媒コンバータ5の温度は、たとえ反応熱が生じるとしても第1の触媒コンバータ3ほどには高温にならない。そのために、第2の触媒コンバータ5における触媒活性粒子5Aの粒径

が相対的に小さく、そのために担体5Bによる立体障害の作用が小さいとしても、触媒活性粒子同士のシタリングが抑制される。その結果、第2の触媒コンバータ5における触媒活性粒子の粒径の増大や表面状態の変化が特には生じないので、触媒活性が初期の状態から大きく低下することが回避される。すなわち、触媒活性が長期に亘って良好な状態に維持され、その耐久性が良好になる。

【0027】結局、この発明に係る上記の触媒装置では、上流側および下流側のいずれの触媒コンバータ3, 5においても触媒活性粒子のシタリングやそれに伴う表面状態の変化が防止もしくは抑制されるので、触媒装置の全体としての排ガス浄化機能が長期にわたって良好な状態となり、その耐久性が向上する。また、下流側の第2の触媒コンバータ5における触媒活性粒子の粒径を相対的に小さくすることができ、そのために、耐久性を損なうことなく、触媒特性を良好な状態に維持することができる。

【0028】

【実施例】つぎにこの発明の実施例を比較例と共に示す。前述したマイクロエマルジョン法によって、触媒活性粒子であるPdを、担体としてアルミナの1リットルに対して3gの割合で担持させ、かつ酸素吸蔵能を有する粒子としてセリアジルコニア固溶体(CSZ)を担持させた触媒を作り、前述した上流側の第1の触媒コンバータ3と下流側の第2の触媒コンバータ5とに組み込んで使用した。各触媒コンバータ3, 5におけるPd粒子の初期粒径(平均値)は、約20nm、約10nm、約5nmの三種類とした。なお、実施に供した排気系統は、車両のエンジンに取り付けられたものであり、したがって第1の触媒コンバータは、エキゾーストマニホールドの直下に連結し、また第2の触媒コンバータは車両の床下に配置した。

【0029】エンジンは、理論空燃比で運転し、第1の触媒コンバータについては、全炭化水素(THC)の50%浄化の運転開始初期での温度と、最高温度(最高床温)が950℃の8万km耐久走行後の温度とを測定した。また、第2の触媒コンバータについては、同様に運転開始時でのTHCの50%浄化温度と、最高温度(最高床温)が750℃の8万km耐久走行後の温度とを測定した。

【0030】また、比較例として、Pdの粒径を1~数nmに調整した従来の含浸法による触媒を、上流側の第1の触媒コンバータと下流側の第2の触媒コンバータとに組み込んで、同様の排気浄化試験をおこなった。

【0031】第1の触媒コンバータにおける触媒についての測定結果を表1に示す。また第2の触媒コンバータにおける触媒についての測定結果を表2に示す。

【0032】

【表1】

	初期粒子径	T:IC50%浄化温度 ℃	
	nm	初期	床温Max950℃耐久8万km走行後
本発明例	約20	324	340
	約10	282	362
	約5	235	405
比較例	1～数	223	432

【0033】

【表2】

	初期粒子径	T:IC50%浄化温度 ℃	
	nm	初期	床温Max750℃耐久8万km走行後
本発明例	約20	324	326
	約10	282	285
	約5	235	268
比較例	1～数	223	326

【0034】まず、上流側の第1の触媒コンバータにおける触媒について、浄化温度の低い初期の触媒性能は、初期粒子径が小さいほど高くなったが、耐久後では、反対に、初期粒子径が大きいほど、低温活性が高いことが認められた。すなわち、初期粒子径が大きいほど、熱劣化が小さく、耐久性に優れている。特に、マイクロエマルジョン法による初期粒子径が約20nmのものは、初期の触媒性能が低いが、耐久後は最も低温特性が高く、耐久性が良好である。

【0035】つぎに、下流側の第2の触媒コンバータにおける触媒について、初期浄化性能は、第1の触媒コンバータにおける触媒と同様に、初期粒子径が小さいほど高いが、耐久後では、上記の第1の触媒コンバータにおける触媒とは反対に、本発明例における初期粒子径が小さい触媒ほど、低温特性が高くなった。なお、比較例では、初期の触媒性能が高いものの、耐久後は、低温特性が大きく低下した。

【0036】したがってこの発明の触媒装置では、温度の高い上流側の触媒として初期粒子径の大きい触媒が採用され、耐久後でもその触媒性能が良好に維持され、また温度が相対的に低い下流側の触媒として初期粒子径の小さい触媒が採用され、使用開始初期および耐久後のいずれでも触媒性能が高く、その結果、触媒装置の全体としての触媒性能が長期にわたって良好になる。

【0037】なお、表には特に示していないが、従来の含浸法によりPd粒子を担持させた触媒を、予め加熱して熱劣化させてその粒径を増大させた場合、耐久後での触媒性能が、上記の表1に示す本発明例によるものよりも低下した。これは、本発明例では触媒活性粒子がその一部を担体に埋め込んだ状態で担持され、立体障害による移動の阻止機能が作用しているのに対して、従来の方法では、触媒活性粒子が担体の表面に単に乗っていて触媒活性粒子同士のシンタリングが進行してしまうことによる。

【0038】なお、上記の具体例では、エンジンの排ガスを浄化するための触媒装置にこの発明を適用した例を

説明したが、この発明の触媒装置は、上記の具体例以外に、例えばアルコールやガソリンを改質して水素ガスを得るための改質器の触媒として使用することができ、さらには広く一般の高温ガス中の所定の物質の反応を促進するための触媒装置として使用することができる。また、この発明では、上記の具体例とは異なり、二つ以上の触媒を高温ガスの流れ方向に配列するように構成してもよい。さらに、この発明で使用する触媒は、要は、触媒活性粒子に対して担体による立体障害が作用するように構成されていればよいのであって、その製造方法はマイクロエマルジョン法に限定されない。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1の発明によれば、上流側の第1の触媒では、曝される温度が相対的に高くても、その触媒活性粒子の粒径が大きいことにより、触媒活性粒子同士のシンタリングが生じにくく、また下流側の第2の触媒では、曝される温度が相対的に低いことにより、触媒活性粒子同士のシンタリングが生じにくく、またその触媒性能が良好に状態に維持され、そのため、触媒装置の全体としての触媒活性粒子の粒径の増大が抑制されて耐久性を向上させることができる。

【0040】また、請求項2の発明によれば、第1および第2の各触媒における触媒活性粒子が、担体に一部を埋め込まれて保持された状態となっており、上流側の第1の触媒では、その触媒活性粒子の粒径が相対的に大きいことにより、その移動を阻止するいわゆる立体障害による拘束力が大きく、高温ガスの温度が高いとしても触媒活性粒子のシンタリングを抑制してその耐久性を向上させることができる。また、下流側の第2の触媒における触媒活性粒子が相対的に小径であって担体による拘束力が相対的に小さいとしても、高温ガスの温度が相対的に低くなっていることにより、触媒活性粒子のシンタリングを抑制してその耐久性を向上させることができる。

【0041】さらに、請求項3の発明によれば、上流側の第1の触媒における触媒活性粒子に対するいわゆる立体障害が相対的に強く作用するので、そのシンタリングを抑制して耐久性を向上させることができ、また、下流側の第2の触媒における触媒活性粒子に対する立体障害が相対的に弱くなるが、温度が相対的に低いことにより、そのシンタリングを抑制して耐久性を向上させ、その結果、触媒装置の全体としての耐久性を向上させることができる。

【0042】そして、請求項4の発明によれば、触媒活性粒子の粒径が相対的に小さい第2の触媒の温度上昇を抑制してそのシンタリングを抑制し、しかも粒径が小さいことにより触媒性能が高く、その結果、触媒装置の全体としての触媒性能および耐久性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

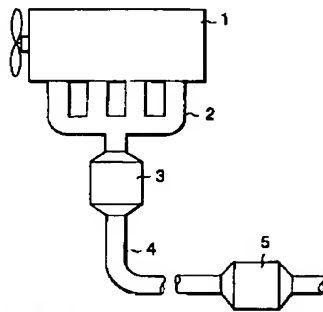
【図1】 この発明の具体例を模式的に示す図である。

【図2】 その各触媒における触媒活性粒子の担持状態を模式的に示す図である。

【符号の説明】

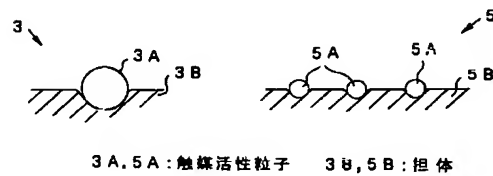
1…エンジン、 3…第1の触媒コンバータ、 3A、5A…触媒活性粒子、3B、5B…担体、 5…第2の触媒コンバータ。

【図1】



3 : 第1の触媒コンバータ 5 : 第2の触媒コンバータ

【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3G091 AA17 AA28 AB01 BA08 BA10
 FB03 FB11 FC08 GA06 GA19
 GB01W GB01X GB04X GB05W
 GB06W GB07W GB10W GB10X
 GB16X GB17X HA03 HA08
 4D048 AA18 AB01 BA03X BA06Y
 BA07Y BA08X BA19X BA21Y
 BA22Y BA30Y BA31X BA32Y
 BA33Y BA34Y BA41X BA42X
 BB17 CC32 CC44 CC48
 4G069 AA03 BA01A BA01B BA02A
 BA04A BA05A BA06A BB02A
 BB02B BB04A BB06A BB06B
 BC22A BC26A BC32A BC33A
 BC43A BC43B BC51A BC51B
 BC70A BC71A BC72A BC72B
 BC73A BC74A BC75A CA02
 CA03 CA07 CA15 EC27 ED06
 EE08